

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 octobre 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/083719 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07K 7/18,
B60C 19/08, 1/00, C08K 3/04, 9/06, 9/04, 5/548, 5/54,
C08L 21/00, 9/00

(74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; RHODIA SER-
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de
Recherches de Lyon - BP 62, F-69192 SAINT-FONS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/01213

(22) Date de dépôt international : 8 avril 2002 (08.04.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/04877 10 avril 2001 (10.04.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT Cédex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BAR-
RUEL, Pierre [FR/FR]; 11, Chemin des Aubépines,
F-69340 FRANCHEVILLE (FR). GUENNOUNI,
Nathalie [FR/FR]; La Clairière, 5, rue de la Fondation
Dorothée Petit, F-69540 IRIGNY (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

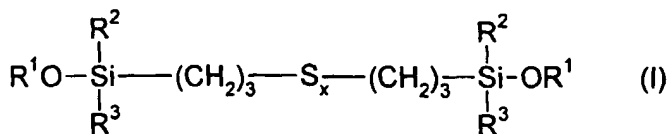
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYSULPHIDE ORGANOSILOXANES WHICH CAN BE USED AS COUPLING AGENTS, ELASTOMER COM-
POSITIONS CONTAINING SAME AND ELASTOMER ARTICLES PREPARED FROM SAID COMPOSITIONS

(54) Titre : ORGANOXYASILANES POLYSULFURES UTILISABLES NOTAMMENT EN TANT QU'AGENT DE COUPLAGE,
COMPOSITIONS D'ELASTOMERE(S) LES CONTENANT ET ARTICLES EN ELASTOMERE(S) PREPARES A PARTIR DE
TELLES COMPOSITIONS



rubber compositions comprising a white charge such as a siliceous material as a reinforcing charge. The invention also relates to
dienic elastomer compositions comprising at least one polysulphide silane of formula (I), and dienic elastomer articles prepared
from said compositions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des monoorganoxyasilanes polysulfurés à rotule propylène de formule (I); dans laquelle
les symboles R¹, R² et R³ sont des groupes hydrocarbonés monovalents et x est un nombre allant de 3 ± 0,1 à 5 ± 0,1. Ces composés
sont utilisables comme agent de couplage charge blanche-élastomère dans les compositions de caoutchoucs diéniques comprenant,
à titre de charge renforçante, une charge blanche telle qu'une matière siliceuse. L'invention concerne par ailleurs les compositions
d'élastomères diéniques comprenant au moins un silane polysulfuré de formule (I), ainsi que les articles en élastomère(s) diénique(s)
préparés à partir de telles compositions.

WO 02/083719 A1

Organoxysilanes polysulfurés utilisables notamment en tant qu'agent de couplage, compositions d'élastomère(s) les contenant et articles en élastomère(s) préparés à partir de telles compositions

5 La présente invention concerne de nouveaux organoxysilanes polysulfurés, les procédés permettant de les préparer, ainsi que leur utilisation comme agent de couplage charge blanche-élastomère dans les compositions de caoutchouc comprenant une charge blanche, notamment une matière siliceuse, à titre de charge renforçante. L'invention vise également les compositions de
10 caoutchouc contenant un tel agent de couplage et les articles à base d'une de ces compositions.

Les agents de couplage de l'invention sont particulièrement utiles dans la préparation d'articles en élastomères soumis à des contraintes variées telles qu'une variation de température, une variation de sollicitation de fréquence
15 importante en régime dynamique, une contrainte statique importante ou une fatigue en flexion importante en régime dynamique. Des exemples d'articles de ce type sont des bandes de convoyeur, des courroies de transmission de puissance, des tuyaux flexibles, des joints de dilatation, des joints d'appareils électroménagers, des supports jouant le rôle d'extracteurs de vibrations de
20 moteurs soit avec des armatures métalliques, soit avec un fluide hydraulique à l'intérieur de l'élastomère, des câbles, des gaines de câbles, des semelles de chaussures et des galets pour téléphériques.

Des compositions d'élastomères appropriées à la préparation de tels articles doivent présenter les propriétés suivantes :

- 25 - des propriétés rhéologiques marquées par des viscosités les plus faibles possibles pour une grande facilité de mise en œuvre des mélanges crus préparés, en particulier au niveau des opérations d'extrusion et de calandrage ;
- des temps de vulcanisation les plus courts possibles pour atteindre une excellente productivité de l'installation de vulcanisation ;
- 30 - d'excellentes propriétés de renforcement conférées par une charge, en particulier des valeurs optimales de module d'élasticité en traction et de résistance à la rupture en traction.

Pour atteindre un tel objectif, de nombreuses solutions ont été proposées qui se sont essentiellement concentrées sur l'utilisation d'élastomère(s) modifiés avec une charge renforçante. On sait, d'une manière générale, que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient
5 que cette dernière soit présente dans la matrice élastomère sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où la charge présente une très bonne aptitude d'une part à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec le (ou les) élastomère(s) et à se
10 désagglomérer, et d'autre part, à se disperser de façon homogène dans la matrice élastomère.

De manière connue, le noir de carbone est une charge qui présente de telles aptitudes, mais ce n'est pas le cas en général pour les charges blanches. L'usage de charge blanche renforçante seule, notamment de silice renforçante seule, s'est
15 révélé inapproprié en raison du faible niveau de certaines propriétés de telles compositions et par voie de conséquence de certaines propriétés des articles mettant en œuvre ces compositions. Pour des raisons d'affinités réciproques, les particules de charge blanche, notamment de silice, ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomère, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions
20 charge/charge ont pour conséquence néfaste de limiter la dispersion de la charge et donc de limiter les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les liaisons (charge blanche-élastomère) susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélange, étaient effectivement obtenues. De surcroît, ces interactions tendent
25 aussi à augmenter la viscosité à l'état cru des compositions élastomères, et donc à rendre leur mise en œuvre plus difficile qu'en présence de noir de carbone.

Il est connu de l'homme de l'art qu'il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage, encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction d'assurer la connexion entre la surface des particules de charge blanche et l'élastomère, tout
30 en facilitant la dispersion de cette charge blanche au sein de la matrice élastomérique.

Par agent de couplage (charge blanche-élastomère), on entend de manière connue un agent apte à établir une connexion suffisante, de nature chimique

et/ou physique, entre la charge blanche et l'élastomère ; un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée « Y-B-X », dans laquelle:

- 5 - Y représente un groupe fonctionnel (fonction Y) qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge blanche, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyles (OH) de surface de la charge blanche (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice) ;
- 10 - X représente un groupe fonctionnel (fonction X) capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre ;
- B représente un groupe hydrocarboné permettant de relier Y et X.

Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de charge blanche qui de manière connue
15 peuvent comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge blanche mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère.

Des agents de couplage, notamment silice-élastomère, ont été décrits dans un grand nombre de documents, les plus connus étant des organoxysilanes bifonctionnels porteurs d'au moins une fonction organoxysilyle à titre de fonction Y
20 et, à titre de fonction X, d'au moins une fonction capable de réagir avec l'élastomère telle que notamment un groupe fonctionnel polysulfuré.

Ainsi il a été proposé d'utiliser, comme organoxysilanes polysulfurés, des alkoxy-silanes polysulfurés, notamment des polysulfures de bis-trialkoxyl(C₁-C₄)silylpropyle tels que décrits dans de nombreux brevets ou demandes de
25 brevets (voir par exemple FR-A-2 149 339, FR-A-2 206 330, US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 997 581). Parmi ces polysulfures, on citera en particulier le tétrasulfure de bis-triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESPT) qui est généralement considéré aujourd'hui comme le produit apportant, pour des vulcanisats chargés à la silice, le meilleur compromis en terme de sécurité au
30 grillage, de facilité de mise en œuvre et de pouvoir renforçant, mais dont l'inconvénient connu est d'être fort onéreux et de devoir être utilisé le plus souvent dans des quantités relativement importantes (voir par exemple brevets US-A-5 652 310, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172).

Lors de la préparation des compositions de caoutchouc(s) comprenant des particules de charge blanche renforçante et un agent de couplage de type organoxysilane polysulfuré, il se produit au cours de tout ou partie des étapes de préparation bien connues de l'homme de métier, par exemple au cours de l'étape de malaxage dans un mélangeur interne usuel, une réaction chimique impliquant la partie organoxy du silane et les OH de surface de la charge blanche, par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de la silice. Ainsi que cela est décrit dans la littérature [cf. A. Hunsche et coll. Kautschuk Gummi, Kunststoffe, 80, 881 (1997) et Kautschuk Gummi, Kunststoffe, n° 7-8, 525 (1998)], dans le cas de la silice et du TESPT, cette réaction chimique est une réaction de condensation qui s'accompagne d'un important dégagement d'éthanol ; plus précisément, cette réaction chimique permet, lorsque l'on utilise des organoxysilanes, comme le TESPT, porteurs de trois fonctions éthoxy liées au silicium, de libérer jusqu'à trois moles d'éthanol par mole de silane. Cet alcool libéré est à l'origine de problèmes techniques au cours de la transformation ultérieure des compositions de caoutchouc, marqués par l'apparition d'une porosité indésirable lors par l'exemple de l'extrusion des compositions et/ou la formation indésirable de bulles dans le caoutchouc lui-même. De plus, une diminution du dégagement d'alcool est aussi souhaitable pour des raisons d'ordres écologique et sanitaire.

Il a été proposé dans EP-A-1 043 357 de diminuer le dégagement d'alcool par emploi d'un agent de couplage organoxysilane polysulfuré dont le nombre de fonctions organoxy, comme par exemple éthoxy, portées par le silicium est réduit par rapport aux agents de couplage habituellement utilisés comme le TESPT (porteur de trois fonctions éthoxy), et est choisi de préférence égal à une fonction organoxy.

Les exemples donnés dans cet art antérieur illustrent des organoxysilanes disulfurés où les groupes organoxysilyle et disulfure sont reliés entre eux par une rotule divalente propylène, et permettent de comparer le comportement du disulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle (en abrégé MESPD ; exemple 2 selon l'invention) à celui du disulfure de bis-triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESP ; exemple 1, témoin) ; les résultats obtenus montrent que la composition de caoutchouc utilisant le MESPD libère une quantité d'éthanol qui est réduite de

66 % et conduit à un vulcanisat dont les propriétés mécaniques ne sont pas dégradées par rapport à ce qui se passe avec le témoin TESPd.

On note cependant que, dans la comparaison faite dans EP-A-1 043 357 entre les compositions des exemples 1 et 2, les conditions de vulcanisation sont
5 très différentes : la durée de vulcanisation à 165°C est de 16 minutes pour l'exemple 1 témoin utilisant le TESPd, tandis qu'elle est de 30 minutes pour l'exemple 2 selon l'invention utilisant le MESPD. Or selon ses informations, l'homme de métier sait que la durée de vulcanisation peut avoir une influence sur les propriétés mécaniques des vulcanisats. En reproduisant les expériences des
10 exemples 1 et 2 de EP-A-1 043 357 dans les mêmes conditions de température et de durée de vulcanisation (c'est-à-dire 165°C et 30 minutes), la Demanderesse a constaté que le remplacement de l'agent de couplage triéthoxylé utilisé dans l'exemple 1 témoin (TESPD) par le composé monoéthoxylé utilisé dans l'exemple 2 (MESPD), s'il permet bien de réduire la quantité d'alcool libéré, entraîne par
15 contre au niveau des vulcanisats, en contradiction avec ce qui ressort des exemples de EP-A-1 043 357, une dégradation significative de certaines des propriétés mécaniques, et en particulier les modules aux forts allongements, la résistance à la rupture et l'indice de renforcement (rapport entre un module à fort allongement de 300 % et un module à fort allongement de 100 % ; cet indice de
20 renforcement est corrélé à l'efficacité du couplage de la charge blanche à l'élastomère).

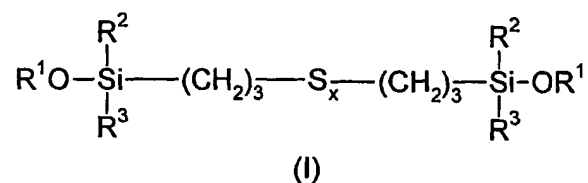
Poursuivant des travaux dans ce domaine de la technique, la Demanderesse a maintenant trouvé, et c'est ce qui constitue l'un des objets de la présente invention, que les agents de couplage à base de silanes
25 monoorganoxylés et tétrasulfurés à rotule propylène, qui sont les homologues supérieurs au niveau du groupe polysulfuré des silanes monoorganoxylés et disulfurés à rotule propylène illustrés dans EP-A-1 043 357, et en particulier le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle (en abrégé MESPT) :

- non seulement ne présentent pas les inconvénients marqués par une
30 dégradation des propriétés mécaniques considérées ci-avant quand ils sont comparés, dans les mêmes conditions de vulcanisation, aux agents de couplage triorganoxylés correspondants, et en particulier le TESPT,

- mais encore permettent d'atteindre, quand ils sont comparés - dans les mêmes conditions de vulcanisation - aux silanes homologues inférieurs monoorganoxylés et disulfurés correspondants, et en particulier le MESPD : pour les compositions à l'état cru : un couple mini moins élevé, un couple maxi et un delta couple plus élevés, ainsi qu'une cinétique de vulcanisation plus rapide ; et pour les vulcanisats : des niveaux de modules aux forts allongements, de résistance à la rupture, d'indice de renforcement (éventuellement) et de dureté (Shore ou autre) plus élevés également ; ce qui, globalement, constitue pour les monoorganoxysilanes tétrasulfurés à rotule propylène un compromis de propriétés rhéologiques et mécaniques plus intéressant que celui obtenu pour les monoorganoxysilanes disulfurés à rotule propylène.

PREMIER OBJET DE L'INVENTION

En conséquence, un premier objet de l'invention concerne, à titre de produits nouveaux, des monoorganoxysilanes polysulfurés à rotule propylène de formule :



dans laquelle :

- les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone et un radical alkoxyalkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;
- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle ; et
- x est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$.

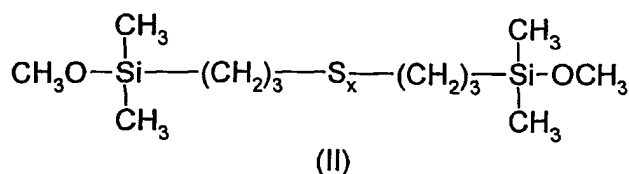
Dans la formule (I) précédente, les radicaux R^1 préférés sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, CH_3OCH_2- ,

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ et $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$; de manière plus préférée, les radicaux R^1 sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle.

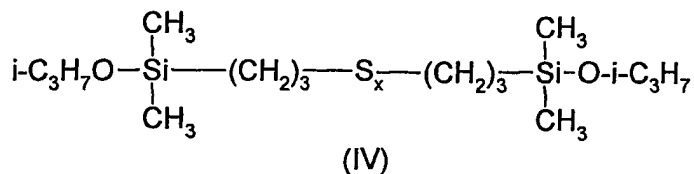
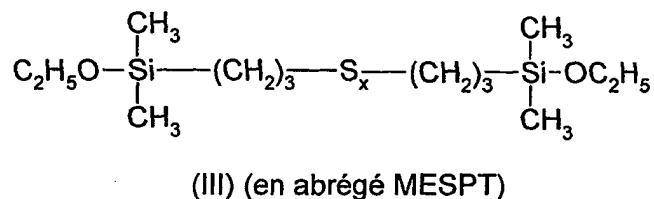
Les radicaux R^2 et R^3 préférés sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-hexyle et phényle ; de manière plus préférée, les radicaux R^2 et R^3 sont des méthyles.

Le nombre x , entier ou fractionnaire, va de préférence de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$, et de manière plus préférée de $3,8 \pm 0,1$ à $4,2 \pm 0,1$.

Les monoorganoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) qui sont spécialement visés par la présente invention, sont ceux de formule :



10



dans lesquelles le symbole x est un nombre entier ou fractionnaire allant de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, de préférence de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$, et de manière plus préférée de $3,8 \pm 0,1$ à $4,2 \pm 0,1$.

Dans le présent mémoire, on précisera que le symbole x des formules (I), (II), (III) et (IV) est un nombre, entier ou fractionnaire, qui représente le nombre d'atomes de soufre présents dans une molécule de formule (I), (II), (III) et (IV).

Ce nombre peut être un nombre exact d'atomes de soufre dans le cas où la voie de synthèse du composé considéré ne peut donner naissance qu'à une seule sorte de produit polysulfuré.

Mais en pratique ce nombre est la moyenne du nombre d'atomes de soufre par molécule de composé considéré, dans la mesure où la voie de synthèse choisie donne plutôt naissance à un mélange de produits polysulfurés ayant chacun un nombre d'atomes de soufre différent. Dans ce cas, les

5 monoorganoxysilanes polysulfurés synthétisés sont en fait constitués d'une distribution de polysulfures, allant du disulfure S_2 à des polysulfures plus lourds $S_{\geq 5}$, centrée sur une valeur moyenne en mole (valeur du symbole x) se situant dans les domaines général (x allant de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$), préférentiel (x allant de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$) et plus préférentiel (x allant de $3,8 \pm 0,1$ à $4,2 \pm 0,1$)

10 mentionnés supra. De manière avantageuse, les monoorganoxysilanes polysulfurés synthétisés sont constitués d'une distribution de polysulfures comprenant un taux molaire : de ($S_3 + S_4$), égal ou supérieur à 40 % et, de préférence, égal ou supérieur à 50 % ; et de ($S_2 + S_{\geq 5}$), égal ou inférieur à 60 % et, de préférence, égal ou inférieur à 50 %. Par ailleurs, le taux molaire de S_2 est

15 avantageusement égal ou inférieur à 30 % et, de préférence, égal ou inférieur à 20 %. Toutes les valeurs limites sont données à la précision de mesure (par RMN) près, avec une erreur absolue d'environ $\pm 1,5$ (par exemple $20 \pm 1,5$ % pour le dernier taux indiqué).

20 SECOND OBJET DE L'INVENTION

Les monoorganoxysilanes polysulfurés de formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus, et ceci constitue le second objet de la présente invention, par mise en œuvre de l'une ou l'autre des méthodes suivantes ou de méthodes apparentées.

25

Méthode A

Les composés de formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus par réaction directe d'un monoorganoxysilane halogéné de formule (V) avec un polysulfure métallique anhydre de formule (VI), en opérant à une température

30 allant de -20°C à 90°C , en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

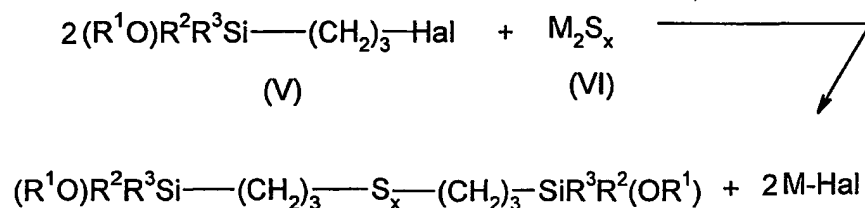


schéma 1

où :

- les symboles R^1 , R^2 , R^3 et x sont tels que définis supra dans le premier objet de l'invention ;
 - 5 • le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, et, de préférence, représente un atome de chlore ;
 - le symbole M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux, et, de préférence, représente un métal alcalin choisi parmi le lithium, le sodium et le potassium.
- 10 En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre la synthèse précitée, on se reportera pour plus de détails au contenu de EP-A-0 848 006 qui illustre, au départ d'autres réactifs, des modes opératoires applicables à la conduite de la synthèse considérée ; le contenu de cette demande EP est d'ailleurs intégralement incorporé au présent exposé par référence.
- 15 Les silanes halogénés de formule (V) sont des produits commerciaux ou des produits facilement préparés à partir de produits commerciaux. Les polysulfures métalliques de formule (VI) peuvent être préparés, par exemple, par réaction d'un sulfure alcalin M_2S , contenant de l'eau de cristallisation, avec du soufre élémentaire en opérant à une température allant de 60°C à 300°C, sous vide et
- 20 en absence d'un solvant organique.

Méthode B

- Les composés de formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus encore par réaction directe du soufre élémentaire sur un monoorganoxysilane thiol de
- 25 formule (VII), en opérant à une température allant de 10°C à 250°C, en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

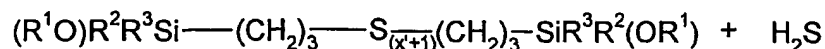
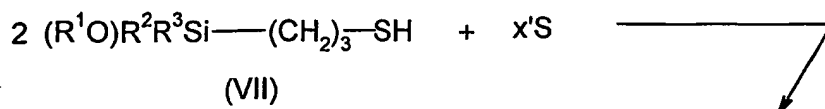


schéma 2

où :

- les symboles R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis ci-dessus dans la méthode A ;
- x' est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $2 \pm 0,1$ à $4 \pm 0,1$, de préférence de $2,5 \pm 0,1$ à $3,5 \pm 0,1$ et plus préférentiellement de $3,8 \pm 0,1$ à $4,2 \pm 0,1$.

En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre la synthèse précitée, on se reportera pour plus de détails au contenu de FR-A-2 260 585 qui illustre, au départ d'autres réactifs, des modes opératoires applicables à la conduite de la synthèse considérée ; le contenu de cette demande FR est lui aussi inclus dans la présente demande par référence.

Les silanes thiols de formule (VII) sont des produits commerciaux ou des produits facilement préparés à partir de produits commerciaux.

Méthode C

Les composés de formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus encore par réaction directe du soufre élémentaire et d'un métal alcalin M' avec un silane halogéné de formule (V), en opérant à une température allant de 60°C à 100°C , en présence éventuellement d'un solvant organique aprotique, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

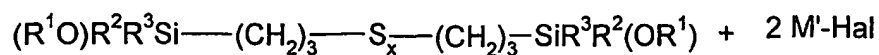
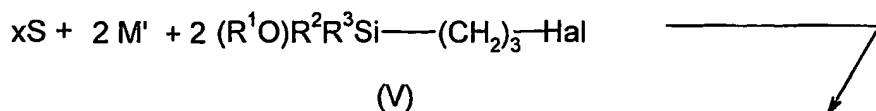


schéma 3

où :

- les symboles R^1 , R^2 , R^3 , x et Hal sont tels que définis ci-dessus dans la méthode A ;
- le symbole M' représente un métal alcalin et, de préférence, le lithium, sodium ou potassium.

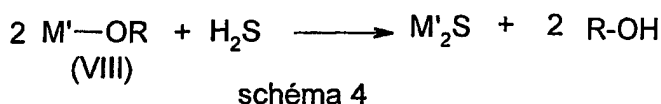
5

En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre la synthèse précitée, on se reportera pour plus de détails au contenu de US-A-6 066 752 qui illustre, au départ d'autres réactifs, des modes opératoires applicables à la conduite de la synthèse considérée ; le contenu de ce brevet US est lui aussi
10 intégralement incorporé au présent exposé par référence.

Méthode D

Les composés de formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus encore, et il s'agit là d'un procédé utilisé de manière préférentielle dans le cadre du
15 second objet de la présente invention, par mise en œuvre des étapes (a) et (b) suivantes :

- (a) on met en contact H_2S avec un alkoxyde métallique de formule (VIII), employé sous forme de solution, en opérant à une température allant de $25^\circ C$ à $60^\circ C$, en présence éventuellement d'un solvant organique polaire
20 (ou non polaire) inerte, en appliquant le schéma de synthèse suivant :



où M' est tel que défini ci-dessus dans la méthode C et R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et, de
25 préférence, représente un radical éthyle ; puis

- (b) on fait réagir un mélange à base de soufre élémentaire et de monoorganosilane halogéné de formule (V) définie ci-dessus dans la méthode A avec le produit de réaction de l'étape (a), en opérant à une température allant de $25^\circ C$ à la température de reflux du milieu réactionnel.

30

En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre les étapes (a) et (b) précitées, on se reportera pour plus de détails au contenu de US-A-5 489 701

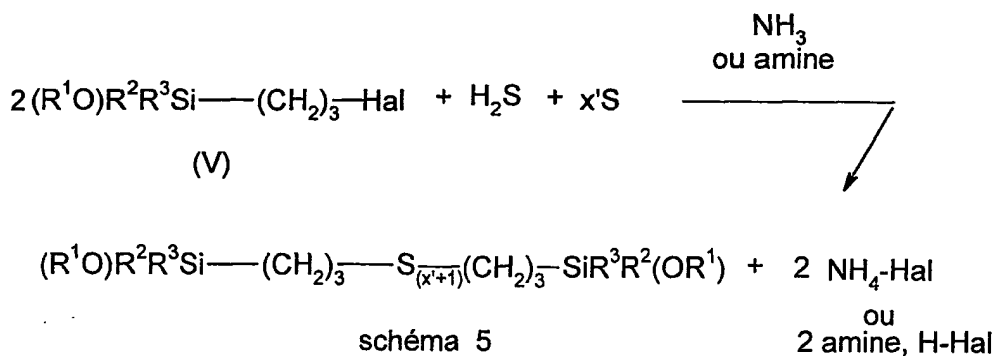
12

qui illustre, au départ d'autres réactifs, des modes opératoires applicables à la conduite de la synthèse considérée ; le contenu de ce brevet US est lui aussi intégralement incorporé au présent exposé par référence.

5 Méthode E

Les composés de formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus encore, et il s'agit là d'un autre procédé utilisé de manière préférentielle dans le cadre du second objet de la présente invention, par mise en œuvre des étapes (c) et (d) ci-après définies :

- 10 (c) on met en contact, à la température ambiante de l'ordre de 25°C, de l'ammoniac NH₃ ou une amine avec H₂S et du soufre élémentaire ; puis
- (d) on fait réagir le silane halogéné de formule (V) définie ci-dessus dans la méthode A avec le produit de réaction de l'étape (c), en opérant sous pression autogène à une température allant de 0°C à 175°C, en présence
- 15 éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte en appliquant le schéma de synthèse suivant :



où les divers symboles R1, R2, R3, Hal et x' sont tels que définis ci-dessus dans
20 les méthodes A et B (pour le symbole x').

En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre les étapes (c) et (d) précitées, on se reportera pour plus de détails au contenu de US-A-4 125 552 qui illustre, au départ d'autres réactifs, des modes opératoires applicables à la conduite de la synthèse considérée ; le contenu de ce brevet US est lui aussi
25 intégralement incorporé au présent exposé par référence.

A noter que, au cours de la réalisation de l'étape (c) précitée, il se forme in situ le composé de formule (IX) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(x+1)}$ ou (X) $(\text{amine})_2\text{S}_{(x+1)}$ qui est en fait le principe actif qui va donner naissance, par réaction avec le silane halogéné de formule (V), au monoorganoxysilane polysulfuré notamment de formule (I).

5

Méthode F

Les composés de formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus encore, et il s'agit là d'un autre procédé utilisé de manière préférentielle dans le cadre du second objet de la présente invention, par mise en œuvre des étapes (e) et (f) ci-après définies :

(e) on met en contact, à une température allant de 25°C à 80°C , en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte, un alkoxyde métallique de formule (VIII) définie ci-dessus dans la méthode D, employé sous forme de solution, avec dans un premier temps du soufre élémentaire et dans un second temps H₂S ; puis

(f) on fait réagir le silane halogéné de formule (V) définie ci-dessus dans la méthode A avec le produit de réaction de l'étape (e), en opérant à une température allant de 40°C à 100°C, éventuellement sous pression autogène, en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte ;

en appliquant le schéma de synthèse suivant :

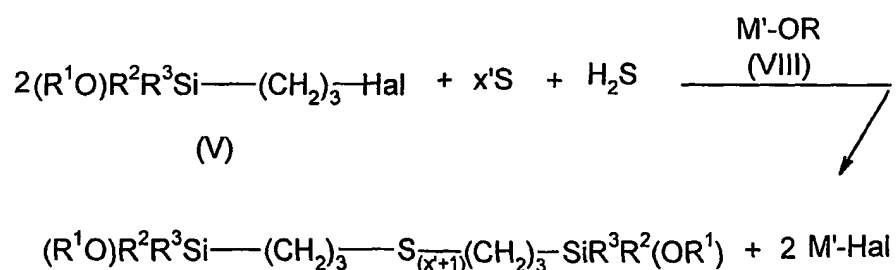


schéma 6

où les divers symboles R^1 , R^2 , R^3 , Hal, x' , M' et R sont tels que définis ci-dessus
25 dans les méthodes A et B (pour x') et D (pour M' et R).

En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre les étapes (e) et (f) précitées, on se reportera pour plus de détails au contenu de US-A-4 125 552 qui illustre, au départ d'autres réactifs et en employant une base aminée à la place d'une base alkoxyde métallique, des modes opératoires applicables à la

5 conduite de la synthèse considérée.

A noter que, au cours de la réalisation de l'étape (e) précitée, il se forme in situ le composé de formule (XI) $M'_2S_{(x'+1)}$ qui est en fait le principe actif qui va donner naissance, par réaction avec le silane halogéné de formule (V), au monoorganoxysilane polysulfuré notamment de formule (I).

10 De manière préférée, l'étape (e) précitée est conduite en préparant le mélange alkoxyde métallique + soufre + H_2S à une température allant de $20^\circ C$ à $25^\circ C$, puis en chauffant ensuite le mélange à une température allant de $50^\circ C$ à $80^\circ C$ pendant une durée de temps allant de 30 minutes à 2 heures, de manière à compléter la formation du composé de formule (XI) ; ensuite, le milieu réactionnel

15 est refroidi jusqu'à une température allant de $15^\circ C$ à $25^\circ C$ avant de commencer le mode opératoire de l'étape (f).

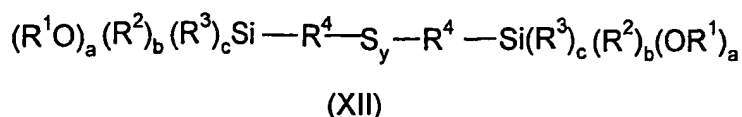
A propos des quantités de réactifs, il doit y avoir au moins deux moles de silane halogéné (V) par mole de H_2S et au moins deux moles de S par mole de H_2S . Le nombre d'atomes de soufre élémentaire $S_{(x'+1)}$ dans le groupe polysulfure

20 est fonction du rapport molaire du S par rapport à H_2S . Par exemple, l'utilisation de trois moles de S ($x' = 3$) par mole de H_2S donne le tétrasulfure ($x'+1 = 4$).

La méthode F qui vient d'être décrite est nouvelle en elle-même et elle va constituer un autre aspect de la présente invention prise dans son second objet. Cette méthode peut être utilisée avantageusement pour la préparation d'autres

25 silanes polysulfurés que les monoorganoxysilanes polysulfurés à rotule propylène notamment de formule (I) selon l'invention.

C'est ainsi que ladite méthode F, qui prendra dans ce qui suit l'appellation méthode F', peut être utilisée avantageusement à la préparation de silanes polysulfurés de formule :

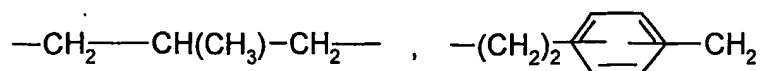
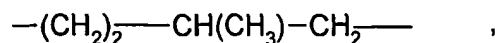
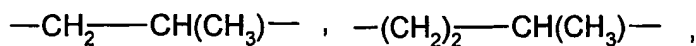
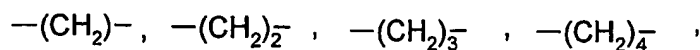


dans laquelle :

- les symboles R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis supra à propos de la formule (I) donnée dans le premier objet de l'invention ;
- les symboles a, b et c représentent chacun un nombre entier allant de 0 à 3, la
5 somme $a + b + c$ devant être égale à 3 ;
- les symboles R^4 , identiques ou différents, représentent chacun un radical divalent choisi parmi : un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 18 atomes de carbone ; un radical -alkylène-cycloalkylène- où la partie
10 alkylène est telle que définie juste ci-avant et où la partie cyclique comporte 5 à 10 atomes de carbone et est éventuellement substituée par un ou deux radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 3 atomes de carbone ; un radical divalent -alkylène-phénylène-(alkylène)_z- où $z = 0$ ou 1, où la (les) partie(s) alkylène(s) est (sont) telle(s) que définie(s) juste ci-avant et où la partie phénylène est éventuellement substituée par un ou deux radicaux
15 alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 3 atomes de carbone ;
- le symbole y représente un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $2 \pm 0,1$ à $10 \pm 0,1$;

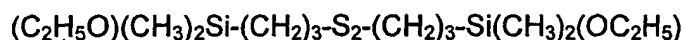
étant bien entendu que sont exclus de la formule (XII) les organoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I), c'est à dire les silanes polysulfurés de
20 formule (XII) où cumulativement $a = b = c = 1$, $R^4 = -(\text{CH}_2)_3-$ et y est un nombre allant de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$.

De manière préférée, le symbole R^4 peut représenter un radical alkylène qui répond aux formules suivantes :

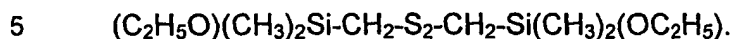


Pareille méthode F' s'applique bien, par exemple, à la préparation :

- du silane MESPD de formule :



- du disulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylméthyle de formule :



Les composés de formule (XII) peuvent être donc obtenus par mise en œuvre des étapes (e') et (f') ci-après définies :

- (e') on met en contact, à une température allant de 25°C à 80°C , en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte, un
- 10 alkoxyde métallique de formule (VIII) définie ci-dessus dans la méthode D, employé sous forme de solution, avec dans un premier temps du soufre élémentaire et dans un second temps H₂S ; puis

- (f') on fait réagir le silane halogéné de formule (XIII) avec le produit de réaction de l'étape (e'), en opérant à une température allant de 40°C à 100°C,
- 15 éventuellement sous pression autogène, en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte ;

en appliquant le schéma de synthèse suivant :

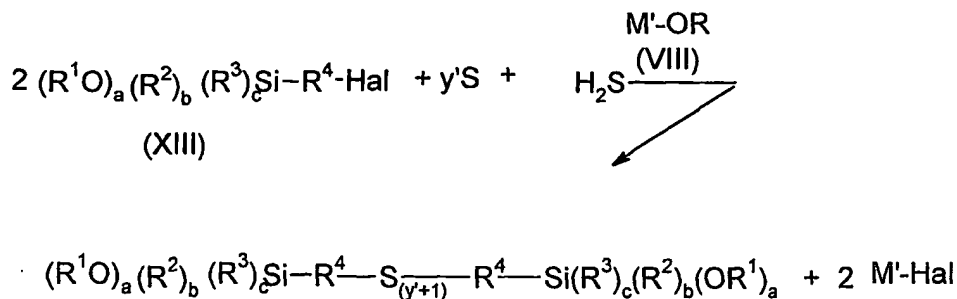


schéma 7

où :

- 20 • les symboles R¹, R², R³, R⁴, a, b et c sont tels que définis ci-dessus dans la formule (XII) ;
- le symbole Hal est tel que défini ci-dessus dans la méthode A ; et la formule (VIII) est telle que définie ci-dessus dans la méthode D ;
 - le symbole y' est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de 1 à 9.

On précisera que le symbole y de la formule (XII) ainsi que les sommes $(x' + 1)$ des formules des monoorganoxysilanes polysulfurés des schémas 2, 5 et 6 et $(y' + 1)$ de la formule du silane polysulfuré du schéma 7, sont des nombres, entiers ou fractionnaires, qui représentent le nombre d'atomes de soufre présents dans une molécule de formule considérée ; ce nombre peut être un nombre exact d'atomes de soufre dans le cas où la voie de synthèse du composé considéré ne peut donner naissance qu'à une seule sorte de produit polysulfuré ; mais en pratique ce nombre est la moyenne du nombre d'atomes de soufre par molécule de composé considéré, dans la mesure où la voie de synthèse choisie donne plutôt naissance à un mélange de produits polysulfurés ayant chacun un nombre d'atomes de soufre différent.

TROISIEME OBJET DE L'INVENTION

Selon un autre de ses objets, la présente invention concerne l'utilisation d'une quantité efficace d'au moins un monoorganoxysilane polysulfuré à rotule propylène de formule (I), (II), (III) ou (IV), comme agent de couplage charge blanche-élastomère dans les compositions comprenant au moins un élastomère diénique et une charge blanche à titre de charge renforçante, lesdites compositions étant destinées à la fabrication d'articles en élastomère(s) diénique(s).

Les agents de couplage qui sont préférentiellement utilisés consistent dans les monoorganoxysilanes polysulfurés de formule (I) dans laquelle les divers symboles R^1 , R^2 , R^3 et x possèdent les définitions préférées indiquées supra dans le cadre du premier objet de l'invention. Les agents de couplage qui sont plus préférentiellement utilisés consistent dans les monoorganoxysilanes polysulfurés de formule (I) dans laquelle les divers symboles R^1 , R^2 , R^3 et x possèdent les définitions plus préférées indiquées supra dans le cadre du premier objet de l'invention. Les agents de couplage qui conviennent spécialement bien consistent dans les monoorganoxysilanes polysulfurés de formule (II), (III) ou (IV).

QUATRIEME OBJET DE L'INVENTION

Dans le cadre de cette application agent de couplage, la présente invention concerne encore, dans un quatrième objet, les compositions d'élastomère(s) diénique(s) comprenant une charge blanche renforçante obtenues grâce à

l'emploi d'une quantité efficace d'au moins un monoorganoxysilane polysulfuré à rotule propylène de formule (I), (II), (III) ou (IV).

Plus précisément, ces compositions comprennent (les parties sont données en poids) :

- 5 • pour 100 parties d'élastomère(s) diénique(s),
- 10 à 200 parties de charge blanche renforçante, de préférence 20 à 150 et plus préférentiellement encore 30 à 100 parties,
- 1 à 20 parties, de préférence 2 à 20 parties et plus préférentiellement encore 2 à 12 parties d'agent(s) de couplage.
- 10 De manière avantageuse, la quantité d'agent(s) de couplage, choisie dans les zones générales et préférentielles précitées, est déterminée de manière à ce qu'elle représente de 0,5 % à 20 %, de préférence de 1 % à 15 %, et plus préférentiellement de 1 % à 10 % par rapport au poids de la charge blanche renforçante.
- 15 L'homme de métier comprendra que l'agent de couplage pourrait être préalablement greffé sur la charge blanche renforçante (via sa fonction alkoxysilyle, notamment éthoxysilyle), la charge blanche ainsi "précouplée" pouvant ensuite être liée à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de la fonction libre polysulfure.
- 20 Dans le présent mémoire, on entend définir par l'expression "charge blanche renforçante", une charge blanche capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen que celui d'un agent de couplage, une composition d'élastomère(s) de type caoutchouc, naturels(s) ou synthétique(s).
- L'état physique sous lequel se présente la charge blanche renforçante est
- 25 indifférent, c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de microperles, de granulés ou de billes.
- De manière préférentielle, la charge blanche renforçante consiste dans la silice, l'alumine ou un mélange de ces deux espèces.
- De manière plus préférentielle, la charge blanche renforçante consiste dans
- 30 la silice, prise seule ou en mélange avec de l'alumine.
- A titre de silice susceptible d'être mise en œuvre dans l'invention conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées connues de l'homme de

l'art présentant une surface spécifique BET \leq à 450 m²/g. On préfère les silices de précipitation, celles-ci pouvant être classiques ou hautement dispersibles.

Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique très importante observable par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de silices hautement dispersibles on peut citer celles ayant une surface spécifique CTAB égale ou inférieure à 450 m²/g, allant de préférence de 30 à 400 m²/g, et particulièrement celles décrites dans le brevet US-A-5 403 570 et les demandes de brevets WO-A-95/09127 et WO-A-95/09128 dont le contenu est incorporé ici. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer la silice Perkasil KS 430 de la société AKZO, la silice BV3380 de la société DEGUSSA, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société RHODIA, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la société HUBER. Conviennent aussi les silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrite dans la demande de brevet EP-A-0 735 088 dont le contenu est également incorporé ici.

A titre plus préférentiel, conviennent bien les silices de précipitation ayant :

- une surface spécifique CTAB allant de 100 à 240 m²/g, de préférence de 100 à 180 m²/g,
- une surface spécifique BET allant de 100 à 250 m²/g, de préférence de 100 à 190 m²/g,
- une prise d'huile DOP inférieure à 300ml/100 g, de préférence allant de 200 à 295 ml/100 g,
- un rapport spécifique BET/surface spécifique CTAB allant de 1,0 à 1,6.

Bien entendu par silice, on entend également des coupages de différentes silices. La surface spécifique CTAB est déterminée selon la méthode NFT 45007 de novembre 1987. La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER, EMMETT, TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society, vol. 60, page 309 (1938)" correspondant à la norme NFT 45007 de novembre 1987. La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme NFT 30-022 (mars 1953) en mettant en oeuvre le dioctylphtalate.

A titre d'alumine renforçante, on utilise avantageusement une alumine hautement dispersible ayant :

- une surface spécifique BET allant de 30 à 400 m²/g, de préférence de 60 à 250 m²/g,
- 5 - une taille moyenne de particules au plus égale à 500 nm, de préférence au plus égale à 200 nm, et
- un taux élevé de fonctions réactives de surface Al-OH, telle que décrite dans le document EP-A-0 810 258.

Comme exemples non limitatifs de pareilles aluminos renforçantes, on citera
10 notamment les aluminos A125, CR125, D65CR de la société BAÏKOWSKI.

Par élastomères diéniques susceptibles d'être mis en œuvre pour les compositions conformes au quatrième objet de l'invention, on entend plus précisément :

- (1) les homopolymères obtenus par polymérisation d'un monomère diène
15 conjugué ayant de 4 à 22 atomes de carbone, comme par exemple : le butadiène-1,3, le méthyl-2 butadiène-1,3, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, le diéthyl-2,3 butadiène-1,3, le méthyl-2 éthyl-3 butadiène-1,3, le chloro-2 butadiène-1,3, le méthyl-2 isopropyl-3 butadiène-1,3, le phényl-1 butadiène-1,3, le pentadiène-1,3, l'hexadiène-2,4 ;
- 20 (2) les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins deux des diènes conjugués précités entre eux ou par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes conjugués précités avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :
 - les monomères vinylo aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone,
25 comme par exemple : le styrène, l'ortho-, méta- ou paraméthylstyrène, le mélange commercial "vinyl-toluène", le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylméthylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène ;
 - les monomères nitrilo vinylo ayant de 3 à 12 atomes de carbone,
30 comme par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ;
 - les monomères esters acrylo dérivés de l'acide acrylo ou de l'acide méthacrylo avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de

propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle ;

5 les copolymères peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et entre 1 % et 80 % en poids d'unités vinyles aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques ;

(3) les copolymères ternaires obtenus par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les
10 élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène (élastomère EPDM) ;

(4) le caoutchouc naturel ;

(5) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène
15 (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromée, de ces copolymères ;

(6) un mélange de plusieurs des élastomères précités (1) à (5) entre eux.

A titre préférentiel, on fait appel à un ou plusieurs élastomère(s) choisi(s) parmi : (1) le polybutadiène, le polychloroprène, le polyisoprène [ou poly(méthyl-2
20 butadiène-1,3)] ; (2) le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène), le poly(isoprène-butadiène-styrène), le poly(butadiène-styrène), le poly(butadiène-acrylonitrile) ; (4) le caoutchouc naturel ; (5) le caoutchouc butyle ; (6) un mélange des élastomères nommément précités (1), (2), (4), (5) entre eux ; (6') un mélange contenant une quantité majoritaire (allant de 51 % à 99,5 % et, de préférence, de
25 70 % à 99 % en poids) de polyisoprène (1) et/ou de caoutchouc naturel (4) et une quantité minoritaire (allant de 49 % à 0,5 % et, de préférence, de 30 % à 1 % en poids) de polybutadiène, de polychloroprène, de poly(butadiène-styrène) et/ou de poly(butadiène-acrylonitrile).

Les compositions conformes à l'invention contiennent en outre tout ou partie
30 des autres constituants et additifs auxiliaires habituellement utilisés dans le domaine des compositions d'élastomère(s) et de caoutchouc(s).

Ainsi, on peut mettre en œuvre tout ou partie des autres constituants et additifs suivants :

- s'agissant du système de vulcanisation, on citera par exemple :
 - des agents de vulcanisation choisis parmi le soufre ou des composés donneurs de soufre, comme par exemple des dérivés de thiurame ;
 - des accélérateurs de vulcanisation, comme par exemple des dérivés de guanidine ou des dérivés de thiazoles ;
 - des activateurs de vulcanisation comme, par exemple l'oxyde de zinc, l'acide stéarique et le stéarate de zinc ;
- s'agissant d'autre(s) additif(s), on citera par exemple :
 - une charge renforçante conventionnelle consistant dans le noir de carbone ; comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF ; à titre d'exemples non limitatifs de tels noirs, on peut citer les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375 ; la quantité de noir de carbone est déterminée de manière à ce que d'une part la charge blanche renforçante mise en œuvre représente plus de 50 % du poids de l'ensemble charge blanche + noir de carbone, et d'autre part la quantité de charge renforçante totale (charge blanche + noir de carbone) reste dans les intervalles de valeurs indiqués supra, pour la charge blanche renforçante, à propos de la constitution pondérale des compositions ;
 - une charge blanche conventionnelle peu ou non renforçante comme par exemple des argiles, la bentonite, le talc, la craie, le kaolin, le dioxyde de titane ou un mélange de ces espèces ;
 - des agents antioxydants ;
 - des agents antiozonants, comme par exemple la N-phényl-N'-(diméthyl-1,3 butyl)-p-phénylène-diamine ;
 - des agents de plastification et des agents d'aide à la mise en œuvre.

S'agissant des agents d'aide à la mise en œuvre, les compositions conformes à l'invention peuvent contenir des agents de recouvrement de la charge renforçante, comportant par exemple la seule fonction Y, susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer la faculté de mise en œuvre des compositions à l'état cru. Pareils agents consistent par exemple dans des alkylakoxysilanes (notamment des

alkyltriéthoxysilanes), des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), et des polydiméthylsiloxanes α,ω -dihydroxylés. Un pareil agent d'aide à la mise en œuvre, quand on en utilise un, est employé à

5 raison de 1 à 10 parties en poids, et de préférence 2 à 8 parties, pour 100 parties de charge blanche renforçante.

Le procédé de préparation des compositions d'élastomère(s) diénique(s) comprenant une charge blanche renforçante et au moins un agent de couplage peut se faire selon un mode opératoire classique en une ou deux étapes.

10 Selon le procédé en une étape, on introduit et malaxe dans un mélangeur interne usuel, par exemple de type BANBURY ou de type BRABENDER, tous les constituants nécessaires à l'exception du (ou des) agent(s) de vulcanisation et éventuellement : du (ou des) accélérateurs de vulcanisation et/ou du (ou des) activateur(s) de vulcanisation. Le résultat de cette première étape de mélange est

15 repris ensuite sur un mélangeur externe, généralement un mélangeur à cylindres, et on y ajoute alors le (ou les) agent(s) de vulcanisation et éventuellement : le (ou les) accélérateur(s) de vulcanisation et/ou le (ou les) activateur(s) de vulcanisation.

Il peut être avantageux pour la préparation de certains articles de mettre en

20 œuvre un procédé en deux étapes conduites toutes les deux dans un mélangeur interne. Dans la première étape, sont introduits et malaxés soit tous les constituants nécessaires à l'exception du (ou des) agent(s) de vulcanisation et éventuellement : du (ou des) accélérateur(s) de vulcanisation et/ou du (ou des) activateurs de vulcanisation, soit une partie des constituants nécessaires en

25 appliquant la même loi d'exception. Le but de la seconde étape qui suit est essentiellement de faire subir au mélange de la première étape, éventuellement complété par l'addition du (ou des) constituant(s) nécessaire(s) manquant avec application de la même loi d'exception, un traitement thermique complémentaire. Le résultat de cette seconde étape est repris également ensuite sur un mélangeur

30 externe pour y ajouter le (ou les) agent(s) de vulcanisation et éventuellement : le (ou les) accélérateur(s) de vulcanisation, et/ou le (ou les) activateurs de vulcanisation.

La phase de travail en mélangeur interne est opérée généralement à une température allant de 80°C à 200°C, de préférence de 80°C à 180°C. Cette première phase de travail est suivie de la seconde phase de travail en mélangeur externe en opérant à une température plus basse, généralement inférieure à 120°C et de préférence allant de 20°C à 80°C.

La composition finale obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore d'un profilé utilisable pour la fabrication d'articles en élastomère(s).

La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température allant généralement de 130°C à 200°C, éventuellement sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 minutes en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

Il va de soi que la présente invention, prise dans son quatrième objet, concerne les compositions d'élastomère(s) précédemment décrites tant à l'état cru (i.e., avant cuisson) qu'à l'état cuit (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

CINQUIEME OBJET DE L'INVENTION

Les compositions d'élastomère(s) vont servir à préparer des articles en élastomère(s) possédant un corps comprenant lesdites compositions décrites ci-avant dans le cadre du quatrième objet de l'invention. Ces compositions sont particulièrement utiles pour préparer des articles consistant dans des supports de moteurs, des semelles de chaussures, des galets de téléphérique, des joints d'appareillages électroménagers et des gaines de câbles.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

Les analyses par RMN-²⁹Si, RMN-¹H et RMN-¹³C sont faites dans les conditions suivantes :

RMN- ²⁹Si

Appareillage

Les analyses RMN à une dimension du silicium-29 ont été réalisées avec un spectromètre Bruker AMX 300 et une sonde 10 mm ²⁹Si sélective fonctionnant avec une fréquence d'observation du silicium à 59 MHz.

Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm, le tétraméthylsilane est utilisé comme référence externe pour les déplacements chimiques ^1H et ^{29}Si . La température est contrôlée par une unité de température variable ($\pm 0,1^\circ\text{K}$). Les spectres RMN sont effectués à 300°K .

- 5 Pour obtenir les spectres RMN du silicium-29 découplé du proton, nous avons utilisé une séquence d'accumulation avec découplage de type "inverse gated" du proton (WALTZ 16). L'angle de l'impulsion silicium-29 est égal à 45° et la durée entre deux impulsions silicium est fixée à 4,5 secondes. Le signal de précession libre (FID) est obtenu après 4096 accumulations. La largeur spectrale
10 est de 10870 Hz et le nombre de points définissant le signal de précession libre est égal à 32768.

Préparation d'échantillons

- Pour les échantillons qui nécessitent l'enregistrement de spectres RMN du
15 silicium à une dimension, environ 2 ml de composés siliciés sont dissous dans 7 ml d'une solution de chloroforme deutérié contenant $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (acac = acétylacétonate).

RMN- ^1H et RMN- ^{13}C

20

Appareillage

Préparation d'échantillons : 0,1 ml d'échantillon dans 0,5 ml de CDCl_3

Spectromètre : Bruker AMX 300

- 25 Sonde: QNP 5mm (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F)

Les spectres RMN sont effectués à 300°K ($\pm 0,1^\circ\text{K}$)

Analyse RMN du ^1H

- Nous avons utilisé une séquence d'acquisition simple, avec un angle
30 d'impulsion de 30° , une durée entre impulsions de 4,6 s, et 256 accumulations. La largeur spectrale est de 4500Hz et aucun traitement mathématique n'est pratiqué. La fréquence d'observation est de 300 MHz.

Analyse RMN du ^{13}C

Nous avons utilisé une séquence d'accumulation avec découplage du proton (WALTZ 16), avec un angle d'impulsion de 30° , une durée entre impulsions de 3s, et 8192 accumulations. La largeur spectrale est de 20000Hz et le signal est traité
5 par une fonction exponentielle avant la transformée de Fourier. La fréquence d'observation est de 75 MHz.

Le solvant deutérié (CDCl_3) sert à compenser les dérivés éventuelles du champ magnétique et permet de calibrer les spectres en déplacement chimique.

10 EXEMPLE 1

Cet exemple décrit la préparation du tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle (en abrégé MESPT) de formule (III) en mettant en œuvre la méthode de synthèse F.

Dans un réacteur en verre de 3 litres double enveloppe qui est équipé d'un
15 réfrigérant, d'une agitation mécanique (turbine de rushton), d'un thermocouple, d'un tuyau d'admission de gaz (argon ou H_2S) et d'une arrivée pour la pompe péristaltique, 91,9 g d'éthanolate de sodium (1,352 mole, soit l'équivalent de 2 moles pour une mole de H_2S) en solution à 21% massique dans l'éthanol (438 g) et 250 ml de toluène sont introduits en pied sous courant d'argon.

20 L'ensemble est placé sous agitation (200-300 tours/min). Une masse de 65 g en soufre (2,031 moles, soit l'équivalent de 3 moles pour une mole de H_2S) est alors additionnée.

Après une purge des circuits à l'argon, l' H_2S (23 g, soit 0,676 mole) est introduit par bullage au moyen d'un tube plongeant, soit pendant 45 à 60 minutes.

25 La solution passe d'une coloration orange avec des particules jaune - oranges à une coloration brun foncé sans particule.

Sous courant d'argon, le mélange est chauffé à 60°C durant 1 heure de manière à compléter la conversion en Na_2S_4 anhydre.

Le milieu réactionnel passe d'une couleur brun foncé à une couleur rouge-brun avec des particules brunes.
30

Le milieu réactionnel est alors refroidi à l'aide d'un moyen de réfrigération (à $10-15^\circ\text{C}$) pour atteindre une température voisine de 20°C .

Une masse de 244 g de γ -chloropropyléthoxydiméthylsilane (1,352 moles, soit l'équivalent de 2 moles pour une mole de H_2S) est ajoutée au moyen d'une pompe péristaltique (10 ml/min) sur 30 minutes.

Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à $75^\circ C \pm 2^\circ C$ durant 4h. En cours
5 d'essai, le NaCl précipite. Au bout des 4 heures de chauffage, le milieu est refroidit à température ambiante ($20-25^\circ C$). Il prend une couleur orange avec des particules jaunes.

Après dépotage du milieu réactionnel, il est filtré sur carton de cellulose sous pression d'azote dans un filtre en acier inoxydable. Le gâteau est lavé par 2 fois
10 100ml de toluène. Le filtrat de couleur rouge brun est évaporé sous vide (pression maximum = $3-4 \cdot 10^2$ Pa – température maximale = $70^\circ C$).

Une masse de 280 g de tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle (0,669 mole) est alors obtenue sous forme d'une huile de couleur jaune - orange. Un contrôle par RMN- 1H , par RMN- ^{29}Si et par RMN- ^{13}C permet de vérifier que
15 la structure obtenue est conforme avec la formule (III) donnée dans la description du premier objet de l'invention.

RMN- ^{29}Si : 16.3 ppm (s, $Me_2(OEt)Si$).

RMN- 1H : 0.0 – 0.1 ppm (plusieurs s, $Si(CH_3)_2$, 12H), 0.66 ppm (m, $SiCH_2$, 4H), 1.13 ppm (t, CH_3CH_2O , 6H), 1.75 ppm (m, $SiCH_2CH_2$, 4H), 2.64 ppm (t, CH_2S_2),
20 2.8 – 3.0 ppm (plusieurs t, $CH_2S_{x \geq 3}$), 3.61 ppm (q, CH_2O , 4H).

RMN- ^{13}C : -1,95 - -2,2 ppm (plusieurs CH_3Si), 15.4 - 15.6 ppm (plusieurs CH_2Si), 18.5 ppm (OCH_3CH_2), 22.5 - 23.5 ppm (plusieurs $SiCH_2CH_2$), 42.36 ppm (CH_2S_2), 42.08 ppm (CH_2S_3), 42.59 ppm (CH_2S_4), 42.85 - 43.5 ppm ($CH_2S_{x \geq 5}$), 58.2 ppm (OCH_2CH_3).

25 Le nombre moyen d'atomes de S par molécule de formule (III) est égal à $3,9 \pm 0,1$ ($x = 3,9 \pm 0,1$).

Le nombre moyen d'atomes de S est calculé par la formule donnée ci-après:

28

$$x = \frac{\left[\frac{\text{pourcentage pondéral en S total}}{32} - \frac{\text{pourcentage pondéral en S}}{\text{élémentaire résiduel}} \right]}{\left[\frac{\text{pourcentage pondéral en Si total}}{28} \right]}$$

Les pourcentages pondéraux en S total et en Si total sont obtenues en analyse élémentaire par la méthode par fluorescence X. Cette méthode globale pour doser le S total et le Si total fait appel à une solubilisation de l'échantillon dans le DMF (diméthylformamide) et non pas à une minéralisation de l'échantillon. L'appareillage utilisé est un spectromètre de fluorescence X de marque PHILIPS TW 2400, équipé d'un tube Rhodium. Le DMSO (diméthylsulfoxyde), solubilisé dans le DMF est utilisé comme étalon pour doser le soufre ; gamme d'étalonnage en S : de 0 à 3000 ppm. Pour doser le silicium, du D4 (octaméthyltétrasiloxane) solubilisé dans le DMF est utilisé comme étalon ; gamme d'étalonnage en Si : de 0 à 3000 ppm. L'échantillon est solubilisé dans le DMF pour la mesure, à raison de 0,5 g d'échantillon pour 40 g de DMF.

Le pourcentage pondéral en soufre élémentaire résiduel est dosé par GPC (Gel Permeation Chromatography) :

- conditions analytiques : colonnes utilisées : 3 colonnes mixtes E PLGEL avec support styrène divinylbenzène, les colonnes étant calibrées par rapport à des étalons de polystyrène de 100 à 50 000 de masse ; détecteur : UV SHIMADZU SPD6A, longueur d'onde d'observation = 270 nm ; pompe d'alimentation en éluant : pompe WATERS ; injecteur : VISP 717+ ; éluant : dichlorométhane ; débit : 1 ml/min ; le standard interne de débit utilisé est le toluène (concentration en toluène dans l'éluant : 2/1000 poids/poids) ;
- étalonnage : volumes injectés : 10 µl pour l'étalon et 20-50 µl pour les échantillons ; gamme des concentrations utilisées : pour l'étalon de soufre élémentaire pur servant à établir la courbe de calibration, on utilise de 10 à 30 mg d'étalon dans 20 ml de dichlorométhane, et pour les échantillons on utilise 200 mg d'échantillon dans 20 ml de dichlorométhane ;

- dosage : l'étalon et les échantillons sont solubilisés dans le dichlorométhane ; des solutions étalon de soufre sont injectées et une courbe d'étalonnage liant la surface du pic détecté et la concentration en soufre élémentaire injectée est établie ; dans les mêmes conditions, les échantillons sont injectés et la concentration en soufre élémentaire résiduel est mesurée.

Pour le MESPT de formule (III), on trouve les valeurs suivantes : % pondéral en S total = 30,1 %, % pondéral en S élémentaire résiduel = 0,75 %, et % pondéral en Si total = 13,1%, qui conduisent par application de la formule donnée ci-dessus à la valeur calculée de x donnée ci-avant et égale à 3,9.

- 10 S'agissant de la distribution molaire des polysulfures du MESPT de formule (III), on trouve les valeurs suivantes, selon l'analyse par RMN-¹³C : $S_2 = 16 \pm 1,5$ %, $S_3 = 28 \pm 1,5$ %, $S_4 = 27 \pm 1$ % et $S_{\geq 5} = 29 \pm 1,5$ %.

Cette distribution molaire des polysulfures est obtenue de la manière suivante : une expansion (ou grossissement) du spectre RMN-¹³C, entre 41,0 et 44,0 ppm est faite ; ensuite, les trois pics vers 42 ppm, 42,3 ppm et 42,5 ppm sont intégrés (I1, I2 et I3 sont les valeurs des intégrales respectivement), ainsi que le massif situé entre 42,7 ppm et 43,7 ppm environ (par exemple massif allant de 42,85 à 43,5 ppm) correspondant à l'intégrale I4 ; puis la répartition est calculée :

- % molaire $S_2 = (I2 \times 100) / (I1 + I2 + I3 + I4)$
- 20 - % molaire $S_3 = (I1 \times 100) / (I1 + I2 + I3 + I4)$
- % molaire $S_4 = (I3 \times 100) / (I1 + I2 + I3 + I4)$
- % molaire $S_{\geq 5} = (I4 \times 100) / (I1 + I2 + I3 + I4)$.

On constate donc que, conformément à un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux molaire de ($S_3 + S_4$) est supérieur à 50 %, les polysulfures S_3 et S_4 représentant ainsi la majorité des polysulfures. Par ailleurs, le taux molaire de S_2 est de préférence inférieur à 20 %.

On comprendra que des conditions de synthèse modifiées permettraient d'obtenir d'autres distributions molaires des polysulfures, avec des nombres moyens d'atomes de S par molécule (x) variables mais toujours comprises dans les domaines allant de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, et de préférence de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$.

EXEMPLE 2

Cet exemple décrit la préparation du disulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle (en abrégé MESPD) en mettant en œuvre la méthode de synthèse F'.

- 5 Dans un réacteur en verre de 5 litres double enveloppe qui est équipé d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique (turbine de rushton), d'un thermocouple, d'un tuyau d'admission de gaz (argon ou H₂S) et d'une arrivée pour la pompe péristaltique, 284,2 g d'éthanolate de sodium (4,18 moles, soit l'équivalent de 2 moles pour une mole de H₂S) en solution à 21% massique dans l'éthanol
10 (1353,3 g) sont introduits en pied sous courant d'argon.

L'ensemble est placé sous agitation (200-300 tours/min). Une masse de 66,87 g en soufre (2,09 moles, soit l'équivalent de 1 mole pour une mole de H₂S) est alors additionnée.

- Après une purge des circuits à l'argon, l'H₂S (71,0 g, soit 2,09 moles) est
15 introduit par bullage au moyen d'un tube plongeant, soit pendant 45 à 60 minutes.

La solution devient homogène et prend une couleur marron-brune sans particule.

Sous courant d'argon, le mélange est chauffé à 60°C durant 1 heure de manière à compléter la conversion en Na₂S₂ anhydre.

- 20 Un précipité jaune apparaît.

Le milieu réactionnel est alors refroidit à l'aide d'un moyen de réfrigération (à 10-15°C) pour atteindre une température voisine de 20°C.

- Une masse de 754,4 g de γ -chloropropyléthoxydiméthylsilane (4,18 moles, soit l'équivalent de 2 moles pour une mole de H₂S) est ajoutée au moyen d'une
25 pompe péristaltique (10 ml/min) sur 30 minutes.

Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 70°C durant 4h. En cours d'essai, le NaCl précipite. Au bout des 4 heures de chauffage, le milieu est refroidit à température ambiante (20-25°C). Il prend une couleur verte avec des particules jaunes.

- 30 Après dépotage du milieu réactionnel, il est filtré sur carton de cellulose sous pression d'azote dans un filtre en acier inoxydable. Le filtrat de couleur orange est évaporé sous vide (pression maximum = $5 \cdot 10^2$ Pa – température maximale = 40°C).

Une masse de 739,74 g de disulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle (2,089 moles) est alors obtenue sous forme d'une huile de couleur kaki. Un contrôle par RMN- ^1H et par RMN- ^{29}Si permet de vérifier que la structure obtenue est conforme avec la formule :

- 5 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_y-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$
 RMN- ^{29}Si : 16.5 ppm (s, $\text{Me}_2(\text{OEt})\text{Si}_i$).
 RMN- ^1H : 0.03 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.61 ppm (m, SiCH_2 , 4H), 1.11 ppm (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, 6H), 1.65 ppm (m, SiCH_2CH_2 , 4H), 2.62 ppm (t, CH_2S_2), 2.80 ppm (t, CH_2S_3), 3.58 ppm (q, CH_2O , 4H).
 10 RMN- ^{13}C : -1,8 - -2,5 ppm (plusieurs CH_3Si), 15.1 ppm (CH_2Si), 18.5 ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 22.8 - 23.2 ppm (plusieurs SiCH_2CH_2), 42.4 ppm (CH_2S_2), 42.1 ppm (CH_2S_3), 58.2 ppm (OCH_2CH_3).

- Le nombre moyen d'atomes de S par molécule de MESPDP, calculé comme indiqué ci-avant dans l'exemple 1, est égal à 1,9 (% pondéral en S total = 15,7 %, 15 % pondéral en S élémentaire résiduel = 0 % et % pondéral en Si total = 14,4 %). Compte tenu de la valeur calculée de y, égale à 1,9, et de l'écart-type considéré ($\pm 0,1$), il en résulte que la valeur vraie de y est proche de ou égale à 2.

S'agissant de la distribution molaire des polysulfures du MESPDP, on trouve les valeurs suivantes, selon l'analyse par RMN- ^{13}C : $\text{S}_2 = 94 \%$, et $\text{S}_3 = 6 \%$.

- 20 Cette distribution molaire des polysulfures est obtenue de la manière suivante : une expansion (ou grossissement) du spectre RMN- ^{13}C , entre 41,0 et 44,0 ppm est faite ; ensuite, les deux pics à 42,1 ppm et 42,4 ppm sont intégrés (I_1 , I_2 sont les valeurs des intégrales respectivement) ; puis la répartition est calculée :
 25 - % molaire $\text{S}_2 = (I_2 \times 100) / (I_1 + I_2)$
 - % molaire $\text{S}_3 = (I_1 \times 100) / (I_1 + I_2)$.

EXEMPLE 3 ET ESSAIS 1 A 4

- Cet exemple et ces essais ont pour but de démontrer les performances de 30 couplage améliorées d'un monoorganoxysilane tétrasulfuré de formule (I) selon l'invention ; ces performances sont comparées : d'une part à celles d'agents de couplage à base de silanes disulfurés, comportant l'un, trois fonctions organoxysilyles (silane TESPDP) et, l'autre, une seule fonction organoxysilyle

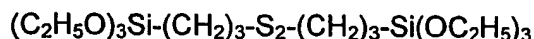
(silane MESPD) ; et d'autre part à celle d'un agent de couplage à base d'un silane tétrasulfuré, comportant trois fonctions organoxysilyles (silane TESPT).

On compare 5 compositions d'élastomères diéniques représentatives de formulations de semelles de chaussures. Ces 5 compositions sont identiques aux
5 différences près qui suivent :

- composition n° 1 (témoin 1) : agent de couplage à base de silane TESP
D (5,8 pce ou parties en poids pour 100 parties d'élastomères) utilisé seul ;
rappel :

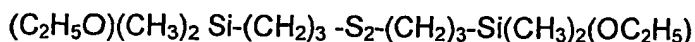
10

TESPD : disulfure de bis-triéthoxysilylpropyle de formule :



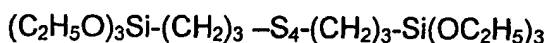
- composition n° 2 (témoin 2) : agent de couplage à base de silane MESPD
15 (4,3 pce) utilisé seul ; rappel :

MESPD : disulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle de formule :



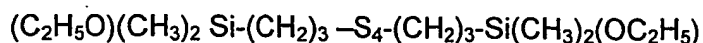
- composition n° 3 (témoin 3) : agent de couplage à base de silane TESPT
20 (6,6 pce) utilisé seul ; rappel :

TESPT : tétrasulfure de bis-triéthoxysilylpropyle de formule :



- composition n° 4 (témoin 4) : MESPD (4,3 pce) auquel est associé 0,8 pce de
25 soufre ;

- composition n° 5 (exemple 3) : agent de couplage à base de tétrasulfure de
bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle ou MESPT (5,1 pce) de formule :



30

Les agents de couplage sont utilisés ici à un taux isomolaire en silicium, c'est-à-dire que l'on utilise quelle que soit la composition, le même nombre de

groupes éthoxysilyles vis-à-vis de la silice et de ses groupes hydroxyle de surface.

1) Constitution des compositions :

5

Dans un mélangeur interne de type BRABENDER, on prépare les compositions suivantes dont les taux des différents constituants, exprimés en pce (parties en poids pour 100 parties d'élastomères), sont indiqués dans le tableau I donné ci-après.

10

Tableau I

Compositions		Témoin 1	Témoin 2	Témoin 3	Témoin 4	Ex. 3
Caoutchouc SBR	(1)	96	96	96	96	96
Caoutchouc BR	(2)	30	30	30	30	30
Silice	(3)	80	80	80	80	80
Oxyde de zinc	(4)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Acide stéarique	(5)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cire microcristalline	(6)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Plastifiant	(7)	10	10	10	10	10
Permanax 6 PPD	(8)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Silane TESP	(9)	5,8	—	—	—	—
Silane MESPD	(10)	—	4,3	—	4,3	—
Silane TESPT	(11)	—	—	6,6	—	—
Silane MESPT	(12)	—	—	—	—	5,1
CBS	(13)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
DPG	(14)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TBZTD	(15)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Soufre	(16)	1,5	1,5	1,5	2,3	1,5

(1) copolymère styrène-butadiène en solution contenant 37,5 pce d'huile, commercialisé par la Société BAYER sous la référence S-SBR 5525-1 ;

- (2) Polybutadiène à haut taux de forme cis 1,4, commercialisé par la Société KUMHO sous la référence Kosyn KBR 01 ;
- (3) Silice hautement dispersible Zéosil 1165 MP, commercialisée par la Société RHODIA SILICES ;
- 5 (4) et (5) Activateurs de vulcanisation ;
- (6) Agent d'aide à la mise en œuvre qui est une cire commercialisée par la Société LA CERESINE sous la marque ® CERELUX 120 ;
- (7) Huile naphénique, commercialisée par la Société NYNAS sous la dénomination Nytex 820 ;
- 10 (8) Protecteur antiozone à base de N-phényl-N'-(diméthyl-1,3 butyl)-paraphénylènediamine, commercialisé par la Société AKZO Chemicals ;
- (9) Silane commercialisé par la Société WITCO sous la dénomination Silquest A1589 (y voisin de 2) ;
- (10) Silane préparé comme indiqué dans l'exemple 2 ;
- 15 (11) Silane commercialisé par la Société WITCO sous la dénomination Silquest A1289 (y voisin de 4) ;
- (12) Silane préparé comme indiqué dans l'exemple 1 ;
- (13) Accélérateur de vulcanisation à base de N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide ;
- 20 (14) Accélérateur de vulcanisation à base de diphenyl-guanidine ;
- (15) Accélérateur de vulcanisation à base de disulfure de tétrabenzylthiurame, commercialisé par la Société FLEXSYS ;
- (16) Agent de vulcanisation ajouté sur mélangeur à cylindres.

25 2) Préparation des compositions :

Chaque composition est préparée de la manière suivante :

- Dans un mélangeur interne de type BRABENDER tournant à 100 tours/minute, on réalise les phases 1 et 2 suivantes, en introduisant les divers
- 30 constituants dans l'ordre, aux temps et aux températures indiquées ci-après :

- Phase 1 :

<u>Temps</u>	<u>Température</u>	<u>Constituants</u>
t0	80°C	Caoutchoucs SBR et BR
t0 + 1,5 min	100°C	1/3 silice + agent de couplage + plastifiant
t0 + 2,5 min	120°C	2/3 silice + acide stéarique + cire microcristalline
t0 + 5 min	150°C	vidange du mélangeur

- Phase 2 :

5

<u>Temps</u>	<u>Température</u>	<u>Constituants</u>
t0	80°C	Charge du mélange issu de la phase 1
t0 + 0,5 min	110°C	oxyde de zinc + protecteur 6 PPD
t0 + 3 min	140°C	vidange du mélangeur

Le mélange obtenu à l'issu de la phase 2 est introduit ensuite sur un mélangeur à cylindres, maintenu à 60°C, et on introduit le soufre, le CBS, la DPG et le TBZTD. Après homogénéisation pendant 2 minutes, le mélange final est

10 calandré sous la forme de feuilles de 2,5 à 3 mm d'épaisseur.

3) Propriétés rhéologiques des compositions :

Les mesures sont réalisées sur les compositions à l'état cru. On a porté

15 dans le tableau II suivant les résultats du test de rhéologie qui est conduit à 165°C pendant 30 minutes à l'aide d'un rhéomètre MONSANTO 100 S.

Selon ce test la composition à tester est placée dans la chambre d'essai

20 régulée à la température de 165°C, et on mesure le couple résistant, opposé par la composition, à une oscillation de faible amplitude d'un rotor biconique inclus dans la chambre d'essai, la composition remplissant complètement la chambre considérée. A partir de la courbe de variation du couple en fonction du temps, on détermine : le couple minimum qui reflète la viscosité de la composition à la

- température considérée ; le couple maximum et le delta-couple qui reflètent le taux de réticulation entraîné par l'action du système de vulcanisation ; le temps T-90 nécessaire pour obtenir un état de vulcanisation correspondant à 90 % de la vulcanisation complète (ce temps est pris comme optimum de vulcanisation) ; et
- 5 le temps de grillage TS-2 correspondant au temps nécessaire pour avoir une remontée de 2 points au dessus du couple minimum à la température considérée (165°C) et qui reflète le temps pendant lequel il est possible de mettre en oeuvre les mélanges crus à cette température sans avoir d'initiation de la vulcanisation.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

10

Tableau II

Rhéologie MONSANTO	Témoin 1	Témoin 2	Témoin 3	Témoin 4	Exemple 3
Couple mini	14,3	13,5	13,1	13,1	12,8
Couple maxi	59,3	59,4	68,7	67,3	68
Delta-couple	45	45,9	55,6	54,2	55,2
TS-2 (minutes)	4,28	4,73	3,23	3,65	3,23
T-90 (minutes)	7,41	6,87	7,38	5,48	5,79

- On constate que, quelle que soit la partie soufrée du silane considéré (di ou tétrasulfure), le passage d'un silane triéthoxylé à un silane monoéthoxylé entraîne
- 15 une accélération significative de la vitesse de vulcanisation se traduisant par l'obtention d'un temps T-90 plus court lors de l'essai Monsanto (comparer témoins 1 et 2 d'une part et témoin 3 et exemple 3 d'autre part).

- Si nous considérons l'ensemble des propriétés rhéologiques, nous pouvons constater que, de tous les silanes testés, le silane monoéthoxylé tétrasulfuré
- 20 (exemple 3) apporte le meilleur compromis de propriétés avec un couple mini plus bas, un delta-couple élevé et une cinétique de vulcanisation rapide .

4) Propriétés mécaniques des vulcanisats :

- 25 Les mesures sont réalisées sur les compositions uniformément vulcanisées 30 minutes à 165°C.

Les propriétés mesurées et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III suivant :

Tableau III

Propriétés mécaniques		Témoin 1	Témoin 2	Témoin 3	Témoin 4	Exemple 3
Module 10 %	(1)	0,69	0,55	0,76	0,69	0,66
Module 100 %	(1)	1,96	1,85	2,51	2,55	2,55
Module 300 %	(1)	8,8	8,0	11,2	11,7	11,2
Allongement à la rupture	(1)	480	500	415	380	450
Résistance à la rupture	(1)	17,5	17,0	17,3	16	18,4
Indices de renforcement :						
M 300 % / M 100 %		4,49	4,38	4,46	4,6	4,39
Dureté Shore A	(2)	64	63	68	64	68

5

- (1) Les essais de traction sont réalisés conformément aux indications de la norme NF T 46-002 avec des éprouvettes de type H2. Les modules 10 %, 300 %, et la résistance à la rupture sont exprimés en MPa ; l'allongement à la rupture est exprimé en %.
- 10 (2) La mesure est réalisée selon les indications de la norme ASTM D 3240. La valeur donnée est mesurée à 15 secondes.

L'examen des différents résultats conduit aux observations suivantes :

- on constate, dans le cas des agents de couplage disulfurés (témoins 1 et 2),
15 que le passage du silane triéthoxylé (témoin 1) au silane monoéthoxylé (témoin 2) entraîne au niveau des vulcanisats une dégradation significative de certaines des propriétés mécaniques : on note ainsi, pour les propriétés suivantes, les diminutions (exprimées en %) de valeurs indiquées ci-après :
20 module 100 % : passage de 1,96 à 1,85, soit une diminution de – 5,6 % ;
module 300 % : passage de 8,8 à 8,1, soit une diminution de – 7,9 % ; indice de renforcement : passage de 4,49 à 4,38, soit une diminution de – 2,4 % ; la résistance à la rupture (passage de 17,5 à 17,0, soit une diminution de – 2,9 %) et la dureté Shore A (passage de 64 à 63, soit une diminution de – 1,6 %) sont dégradées mais à un taux moindre ;

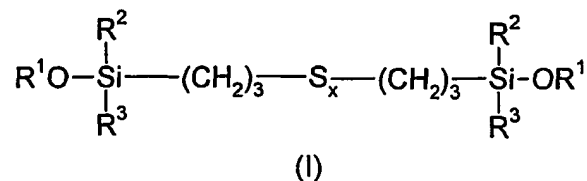
- on constate, dans le cas des agents de couplage tétrasulfurés (témoin 3 et exemple 3), que le passage du silane triéthoxylé (témoin 3) au silane monoéthoxylé (exemple 3) n'entraîne pas au niveau des vulcanisats de pareilles dégradations pour les propriétés mécaniques considérées ci-avant ;
5 ces dernières ont leurs valeurs qui sont, soit moins dégradées (cf. indice de renforcement où on note une baisse de seulement – 1,6 %), soit maintenues (cf. module 300 % et dureté Shore A), soit améliorées (cf. résistance à la rupture où on note un gain de + 6,4 %) ;
- on constate encore, pour le silane monoéthoxylé et tétrasulfuré (exemple 3),
10 outre le compromis de propriétés rhéologiques déjà souligné, un compromis de propriétés mécaniques plus intéressant que celui obtenu pour le silane monoéthoxylé et disulfuré (témoin 2) ; ainsi, on note pour le vulcanisat de l'exemple 3 : des niveaux de propriétés qui sont augmentés de + 20 % pour le module 10 %, de + 37,8 % pour le module 100 %, de + 38,3 % pour le module
15 300 %, de + 8,2 % pour la résistance à la rupture et de + 7,9 % pour la dureté Shore A ;
- de telles différences (dureté, modules, résistance à la rupture) peuvent être attribuées à la teneur en soufre plus élevée des silanes tétrasulfurés par rapport aux silanes disulfurés en général (comparer aussi les témoins 1 et 3).
20 Nous avons donc ajouté du soufre sur le mélangeur à cylindres (cf. mélange témoin 4) pour compenser la différence de teneur en soufre entre les deux silanes monoéthoxylés (témoin 2 et exemple 3) et pour vérifier s'il était ainsi possible de retrouver les niveaux de propriétés obtenus avec le silane tétrasulfuré de l'exemple 3. La comparaison entre le témoin 4 (avec silane
25 monoéthoxylé et disulfuré avec du soufre compensé sur mélangeur à cylindres) et l'exemple 3 (silane monoéthoxylé et tétrasulfuré) conduit aux autres observations suivantes :
 - on constate que la complémentation en soufre permet d'augmenter le couple maxi et le delta-couple des mélanges crus mettant ainsi le témoin
30 4 et l'exemple 3 à des niveaux comparables,
 - de même au niveau des propriétés mécaniques des vulcanisats, les modules du témoin 4 sont relevés au niveau de ceux de l'exemple 3,

- par contre, on constate une dégradation très sensible des propriétés ultimes et en particulier de l'allongement à la rupture (-15.6%) et de la résistance à la rupture (-13 %) des vulcanisats,
- de plus, de manière surprenante, la dureté shore, contrairement aux modules, est peu modifiée par rapport au témoin 2 par la complémentation en soufre et n'atteint pas le niveau de l'exemple 3.

L'addition complémentaire de soufre sur cylindres dans la composition comprenant le silane monoéthoxylé et disulfuré (témoin 2) n'a donc pas permis de retrouver l'excellent compromis de propriétés apporté par le silane monoéthoxylé et tétrasulfuré (exemple 3), puisque les propriétés ultimes sont sensiblement affectées par cette addition complémentaire de soufre (témoin 4).

REVENDICATIONS

1.- Monoorganoxysilanes polysulfurés à rotule propylène de formule :



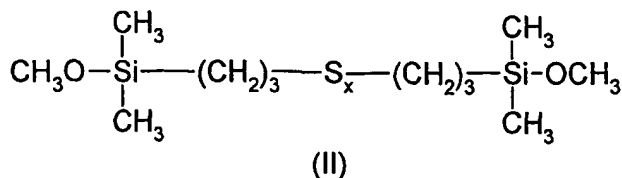
5 dans laquelle :

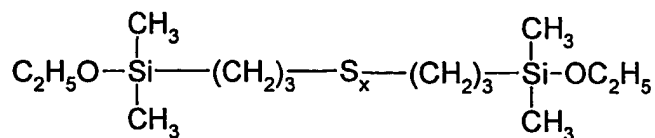
- les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone et un radical alkoxyalkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;
- 10 • les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle ; et
- x est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$.

15 2.- Monoorganoxysilanes polysulfurés selon la revendication 1, caractérisés en ce que dans la formule (I) :

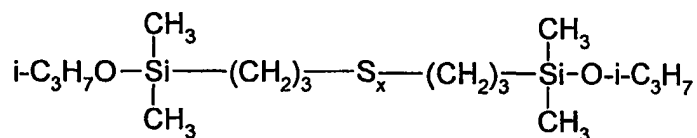
- les radicaux R^1 sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, CH_3OCH_2- , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ et $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$;
- les radicaux R^2 et R^3 sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-
20 propyle, isopropyle, n-butyle, n-hexyle et phényle ;
- le nombre x, entier ou fractionnaire, va de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$.

3.- Monoorganoxysilanes polysulfurés selon les revendications 1 et 2, caractérisés en ce que ce sont ceux de formules :





(III) (en abrégé MESPT)



(IV)

- 5 dans lesquelles le symbole x est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, et de préférence de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$.

- 4.- Monoorganoxysilanes polysulfurés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'une distribution de polysulfures comprenant un taux molaire : de $(\text{S}_3 + \text{S}_4)$, égal ou supérieur à 40 %
 10 et, de préférence égal ou supérieur à 50 % ; et de $(\text{S}_2 + \text{S}_{\geq 5})$, égal ou inférieur à 60 % et, de préférence égal ou inférieur à 50 %.

- 5.- Procédé de préparation des monoorganoxysilanes polysulfurés selon l'une
 15 quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les composés de formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus par réaction directe d'un monoorganoxysilane halogéné de formule (V) avec un polysulfure métallique anhydre de formule (VI), en opérant à une température allant de -20°C à 90°C , en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire)
 20 inerte, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

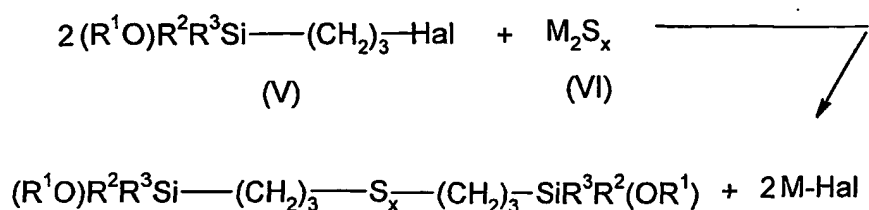


schéma 1

où :

- les symboles R^1 , R^2 , R^3 et x sont tels que définis supra dans la revendication 1, 2, 3 ou 4 ;
- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode ;
- le symbole M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux.

6.- Procédé de préparation des monorganoxyasilanes polysulfurés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les composés de formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus par réaction directe du soufre élémentaire sur un monoorganoxyasilane thiol de formule (VII), en opérant à une température allant de 10°C à 250°C, en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

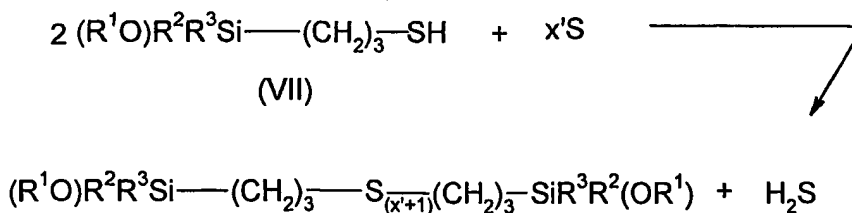


schéma 2

où :

- les symboles R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis supra dans la revendication 1, 2, 3 ou 4 ;

- x' est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $2 \pm 0,1$ à $4 \pm 0,1$, et de préférence de $2,5 \pm 0,1$ à $3,5 \pm 0,1$.

7.- Procédé de préparation des monorganoxysilanes polysulfurés selon l'une
 5 quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les composés de
 formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus encore par réaction directe du
 soufre élémentaire et d'un métal alcalin M' avec un silane halogéné de formule
 (V), en opérant à une température allant de 60°C à 100°C, en présence
 éventuellement d'un solvant organique aprotique, en appliquant le schéma de
 10 synthèse suivant :

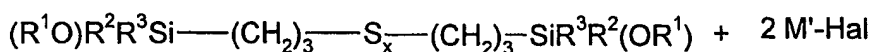
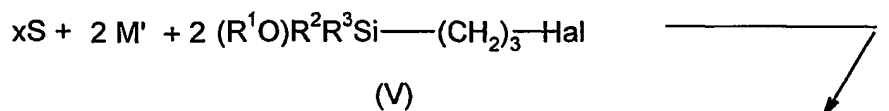


schéma 3

où :

- les symboles R^1 , R^2 , R^3 , x et Hal sont tels que définis ci-dessus dans la
 15 revendication 5 ;
- le symbole M' représente un métal alcalin.

8.- Procédé de préparation des monorganoxysilanes polysulfurés selon l'une
 20 quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les composés de
 formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus par mise en œuvre des étapes
 (a) et (b) suivantes :

- (a) on met en contact H_2S avec un alkoxyde métallique de formule (VIII), employé
 sous forme de solution, en opérant à une température allant de 25°C à 60°C,
 en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire)
 25 inerte, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

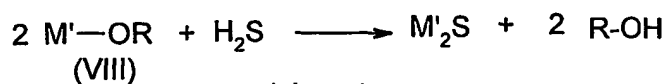


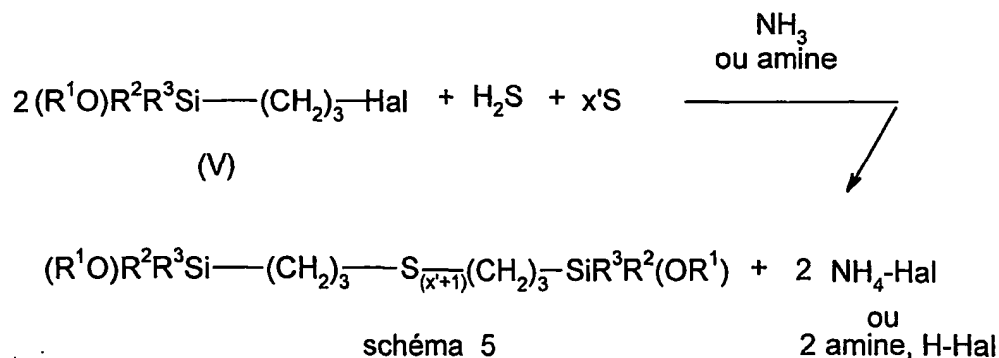
schéma 4

où M' est tel que défini ci-dessus dans la revendication 7 et R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; puis

- 5 (b) on fait réagir un mélange à base de soufre élémentaire et de monoorganoxysilane halogéné de formule (V) avec le produit de réaction de l'étape (a), en opérant à une température allant de 25°C à la température de reflux du milieu réactionnel.

- 10 9.- Procédé de préparation des monorganoxysilanes polysulfurés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les composés de formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus par mise en œuvre des étapes (c) et (d) ci-après définies :

- (c) on met en contact, à la température ambiante de l'ordre de 25°C, de
15 l'ammoniac NH₃ ou une amine avec H₂S et du soufre élémentaire ; puis
(d) on fait réagir le silane halogéné de formule (V) définie ci-dessus dans la revendication 5 avec le produit de réaction de l'étape (c), en opérant sous pression autogène à une température allant de 0°C à 175°C, en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte ;
20 en appliquant le schéma de synthèse suivant :



où les divers symboles R¹, R², R³, Hal et x' sont tels que définis ci-dessus dans les revendications 5 et 6 (pour le symbole x').

10.- Procédé de préparation des monorganoxysilanes polysulfurés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les composés de formule (I), (II), (III) ou (IV) peuvent être obtenus par mise en œuvre des étapes (e) et (f) ci-après définies :

- 5 (e) on met en contact, à une température allant de 25°C à 80°C , en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte, un alkoxyde métallique de formule (VIII) définie ci-dessus dans la revendication 8, employé sous forme de solution, avec dans un premier temps du soufre élémentaire et dans un second temps H₂S ; puis
- 10 (f) on fait réagir le silane halogéné de formule (V) définie ci-dessus dans la revendication 5 avec le produit de réaction de l'étape (e), en opérant à une température allant de 40°C à 100°C, éventuellement sous pression autogène, en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte ;
- 15 en appliquant le schéma de synthèse suivant :

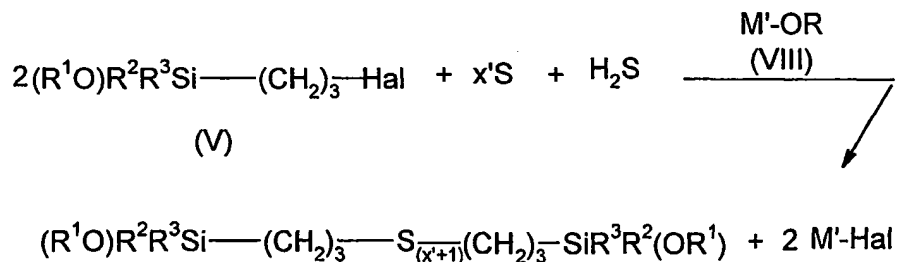
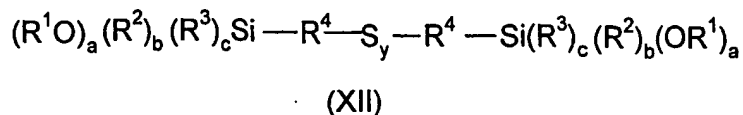


schéma 6

où les divers symboles R¹, R², R³, Hal, x', M' et R sont tels que définis ci-dessus dans les revendications 5 et 6 (pour x') et 8 (pour M' et R).

20

11.- Procédé de préparation de silanes polysulfurés de formule :



dans laquelle :

- les symboles R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis supra dans la revendication 1, 2 ou 3 ;
 - les symboles a, b et c représentent chacun un nombre entier allant de 0 à 3, la somme $a + b + c$ devant être égale à 3 ;
- 5 • les symboles R^4 , identiques ou différents, représentent chacun un radical divalent choisi parmi : un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 18 atomes de carbone ; un radical –alkylène–cycloalkylène– où la partie alkylène est telle que définie juste ci-avant et où la partie cyclique comporte 5 à 10 atomes de carbone et est éventuellement substituée par un ou deux
- 10 radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 3 atomes de carbone ; un radical divalent –alkylène–phénylène–(alkylène) $_z$ – où $z = 0$ ou 1, où la (les) partie(s) alkylène(s) est (sont) telle(s) que définie(s) juste ci-avant et où la partie phénylène est éventuellement substituée par un ou deux radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 3 atomes de carbone ;
- 15 • le symbole y représente un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $2 \pm 0,1$ à $10 \pm 0,1$;
- étant bien entendu que sont exclus de la formule (XII) les organoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I), c'est à dire les silanes polysulfurés de formule (XII) où cumulativement $a = b = c = 1$, $R^4 = -(\text{CH}_2)_3-$ et y est un nombre
- 20 allant de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$;
- ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on met en œuvre les étapes (e') et (f') ci-après définies :
- (e') on met en contact, à une température allant de 25°C à 80°C , en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte, un
- 25 alkoxyde métallique de formule (VIII) définie ci-dessus dans la revendication 8, employé sous forme de solution, avec dans un premier temps du soufre élémentaire et dans un second temps H_2S ; puis
- (f') on fait réagir le silane halogéné de formule (XIII) avec le produit de réaction de l'étape (e'), en opérant à une température allant de 40°C à 100°C,
- 30 éventuellement sous pression autogène, en présence éventuellement d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte ;
- en appliquant le schéma de synthèse suivant :

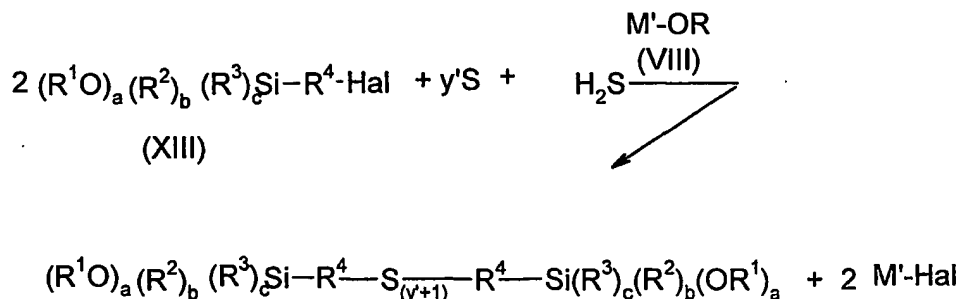


schéma 7

où :

- les symboles R^1, R^2, R^3, R^4, a, b et c sont tels que définis ci-dessus dans la formule (XII) ;
- 5 • le symbole Hal est tel que défini ci-dessus dans la revendication 5 ;
- le symbole y' est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de 1 à 9.

12.- Utilisation d'une quantité efficace d'au moins un monoorganoxyasilane polysulfuré à rotule propylène de formule (I), (II), (III) ou (IV) selon l'une
 10 quelconque des revendications 1 à 4, comme agent de couplage charge blanche-élastomère dans les compositions comprenant au moins un élastomère diénique et une charge blanche à titre de charge renforçante, lesdites compositions étant destinées à la fabrication d'articles en élastomère(s) diénique(s).

15 13.- Composition d'élastomère(s) diénique(s) comprenant une charge blanche renforçante obtenues grâce à l'emploi d'une quantité efficace d'au moins un monoorganoxyasilane polysulfuré à rotule propylène de formule (I), (II), (III) ou (IV) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

20 14.- Compositions selon la revendication 13, caractérisées en ce qu'elles comprennent (les parties sont données en poids) :

pour 100 parties d'élastomère(s) diénique(s),

- 10 à 200 parties de charge blanche renforçante, et
- 1 à 20 parties d'agent(s) de couplage.

15.- Compositions selon la revendication 14, caractérisées en ce qu'elles comprennent :

- pour 100 parties d'élastomère(s) diénique(s),
- 20 à 150 parties de charge blanche renforçante, et
- 5 • 2 à 20 parties d'agent(s) de couplage.

16.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisées en ce que la charge blanche renforçante consiste dans la silice, l'alumine ou un mélange de ces deux espèces.

10

17.- Compositions selon la revendication 16, caractérisées en ce que :

- la silice est une silice de précipitation, classique ou hautement dispersible, présentant notamment une surface spécifique BET \leq à 450 m²/g ;
- l'alumine est une alumine hautement dispersible, présentant notamment une
- 15 surface spécifique BET allant de 30 à 400 m²/g et un taux élevé de fonction réactive de surface Al-OH.

18.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisées en ce que le (ou les) élastomère(s) diénique(s) est (sont) choisi(s) parmi :

20

- (1) les homopolymères obtenus par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 22 atomes de carbone, comme par exemple : le butadiène-1,3, le méthyl-2 butadiène-1,3, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, le diéthyl-2,3 butadiène-1,3, le méthyl-2 éthyl-3 butadiène-1,3, le chloro-2
- 25 butadiène-1,3, le méthyl-2 isopropyl-3 butadiène-1,3, le phényl-1 butadiène-1,3, le pentadiène-1,3, l'hexadiène-2,4 ;
- (2) les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins deux des diènes conjugués précités entre eux ou par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes conjugués précités avec un ou plusieurs monomères insaturés
- 30 éthyléniquement choisis parmi :
 - les monomères vinyliques aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, comme par exemple : le styrène, l'ortho-, méta- ou paraméthylstyrène, le mélange commercial "vinyl-toluène", le paratertiobutylstyrène, les

- méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène ;
- les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ;
 - 5 - les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le
 - 10 méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle ;
- les copolymères peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et entre 1 % et 80 % en poids d'unités vinyliques aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques ;
- (3) les copolymères ternaires obtenus par copolymérisation d'éthylène, d'une α - - 15 oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;
 - (4) le caoutchouc naturel ;
 - (5) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier
 - 20 chlorées ou bromée, de ces copolymères ;
 - (6) un mélange de plusieurs des élastomères précités (1) à (5) entre eux.

19.- Compositions selon la revendication 18, caractérisées en ce que l'on fait appel à un ou plusieurs élastomère(s) choisi(s) parmi : (1) le polybutadiène, le

25 polychloroprène, le polyisoprène [ou poly(méthyl-2 butadiène-1,3)] ; (2) le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène), le poly(isoprène-butadiène-styrène), le poly(butadiène-styrène), le poly(butadiène-acrylonitrile) ; (4) le caoutchouc naturel ; (5) le caoutchouc butyle ; (6) un mélange des élastomères nommément précités (1), (2), (4), (5) entre eux ; (6') un mélange contenant une

30 quantité majoritaire (allant de 51 % à 99,5 % et, de préférence, de 70 % à 99 % en poids) de polyisoprène (1) et/ou de caoutchouc naturel (4) et une quantité minoritaire (allant de 49 % à 0,5 % et, de préférence, de 30 % à 1 % en poids) de

polybutadiène, de polychloroprène, de poly(butadiène-styrène) et/ou de poly(butadiène-acrylonitrile).

20.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre tout ou partie des autres constituants et additifs auxiliaires habituellement utilisés dans le domaine des compositions d'élastomère(s) et de caoutchouc(s), lesdits autres constituants et additifs comprenant :

- s'agissant du système de vulcanisation :
 - 10 - des agents de vulcanisation choisis parmi le soufre ou des composés donneurs de soufre ;
 - des accélérateurs de vulcanisation ;
 - des activateurs de vulcanisation ;
- s'agissant d'autre(s) additif(s) :
 - 15 - une charge renforçante conventionnelle consistant dans le noir de carbone ;
 - une charge blanche conventionnelle peu ou non renforçante;
 - des agents antioxydants ;
 - des agents antiozonants ;
 - 20 - des agents de plastification et des agents d'aide à la mise en œuvre.

21.- Procédé de préparation des compositions d'élastomère(s) diénique(s) selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisé en ce que :

- on introduit et malaxe dans un mélangeur interne usuel, en une ou deux étapes, tous les constituants nécessaires à l'exception du (ou des) agent(s) de vulcanisation et éventuellement : du (ou des) accélérateurs de vulcanisation et/ou du (ou des) activateur(s) de vulcanisation, en opérant à une température allant de 80°C à 200°C ;
- puis le mélange ainsi obtenu est repris ensuite sur un mélangeur externe et on y ajoute alors le (ou les) agent(s) de vulcanisation et éventuellement : le (ou les) accélérateur(s) de vulcanisation et/ou le (ou les) activateur(s) de vulcanisation, en opérant à une température plus basse, inférieure à 120°C.

22.- Articles en élastomère(s), caractérisés en ce qu'ils possèdent un corps comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 20.

23.- Articles selon la revendication 22, caractérisés en ce qu'ils consistent
5 dans des supports de moteurs, des semelles de chaussures, des galets de téléphérique, des joints d'appareillages électroménagers et des gaines de câbles.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/01213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07F7/18 B60C19/08 B60C1/00 C08K3/04 C08K9/06 C08K9/04 C08K5/548 C08K5/54 C08L21/00 C08L9/00					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07F B60C C08K C08L					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	EP 1 043 357 A (DEGUSSA) 11 October 2000 (2000-10-11) cited in the application page 5, paragraph 31 -page 6; table 3 page 4 -page 5				1-23
X	EP 0 941 872 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 15 September 1999 (1999-09-15) paragraph '0002! paragraph '0019! page 6 -page 9; examples 1-3				1-4, 12-23
X	EP 0 764 688 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 26 March 1997 (1997-03-26) page 7, line 24 - line 44 page 9 -page 11; examples 1-14; tables 1-3				1-4, 12-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.					
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*A* document member of the same patent family</p> </div> </div>					
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">18 June 2002</div>			Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">28/06/2002</div>		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer <div style="text-align: center;">Bader, K</div>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/01213

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1043357	A	11-10-2000	DE 19915281 A1	05-10-2000
			BR 0001517 A	31-10-2000
			CA 2303559 A1	03-10-2000
			EP 1043357 A1	11-10-2000
			JP 2000313773 A	14-11-2000
			PL 339404 A1	09-10-2000
			ZA 200001620 A	25-10-2000
EP 0941872	A	15-09-1999	US 6053226 A	25-04-2000
			BR 9901071 A	01-02-2000
			EP 0941872 A2	15-09-1999
			JP 2000001572 A	07-01-2000
EP 0764688	A	26-03-1997	US 5534592 A	09-07-1996
			CA 2168703 A1	23-03-1997
			DE 69606746 D1	30-03-2000
			DE 69606746 T2	31-08-2000
			EP 0764688 A1	26-03-1997
			JP 9132609 A	20-05-1997
			US 5654384 A	05-08-1997
			US 5620939 A	15-04-1997
			US 5677402 A	14-10-1997
			US 5906956 A	25-05-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ide Internationale No
PCT/FR 02/01213

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C07F7/18 B60C19/08 B60C1/00 C08K3/04 C08K9/06 C08K9/04 C08K5/548 C08K5/54 C08L21/00 C08L9/00					
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C07F B60C C08K C08L					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
X	EP 1 043 357 A (DEGUSSA) 11 octobre 2000 (2000-10-11) cité dans la demande page 5, alinéa 31 -page 6; tableau 3 page 4 -page 5 ---				1-23
X	EP 0 941 872 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 15 septembre 1999 (1999-09-15) alinéa '0002! alinéa '0019! page 6 -page 9; exemples 1-3 ---				1-4, 12-23
X	EP 0 764 688 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 26 mars 1997 (1997-03-26) page 7; ligne 24 - ligne 44 page 9 -page 11; exemples 1-14; tableaux 1-3 -----				1-4, 12-23
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>					
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>					
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">18 juin 2002</div>			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">28/06/2002</div>		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Bader, K</div>		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Indice internationale No

PCI/FR 02/01213

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1043357	A	11-10-2000	DE 19915281 A1	05-10-2000
			BR 0001517 A	31-10-2000
			CA 2303559 A1	03-10-2000
			EP 1043357 A1	11-10-2000
			JP 2000313773 A	14-11-2000
			PL 339404 A1	09-10-2000
			ZA 200001620 A	25-10-2000
EP 0941872	A	15-09-1999	US 6053226 A	25-04-2000
			BR 9901071 A	01-02-2000
			EP 0941872 A2	15-09-1999
			JP 2000001572 A	07-01-2000
EP 0764688	A	26-03-1997	US 5534592 A	09-07-1996
			CA 2168703 A1	23-03-1997
			DE 69606746 D1	30-03-2000
			DE 69606746 T2	31-08-2000
			EP 0764688 A1	26-03-1997
			JP 9132609 A	20-05-1997
			US 5654384 A	05-08-1997
			US 5620939 A	15-04-1997
			US 5677402 A	14-10-1997
			US 5906956 A	25-05-1999